

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年2月26日 (26.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/016692 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C08L 71/12, 25/10, 53/02, C08K 7/06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010169
- (22) 国際出願日: 2003年8月8日 (08.08.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-235553 2002年8月13日 (13.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒530-8205 大阪府 大阪市 北区堂島浜一丁目2番6号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大関 寿朗 (OZEKI, Juro) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-10-1 Chiba (JP). 山口 徹 (YAMAGUCHI, Toru) [JP/JP]; 〒299-0261 千葉県 袖ヶ浦市 福王台 3-11-32 Chiba (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都 港区 赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル 28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: POLYPHENYLENE ETHER RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

(57) Abstract: The object of the invention is to prevent a thermoplastic resin composition containing an inorganic filler as a rigidity improver from being deteriorated in impact resistance and surface smoothness by the inorganic filler. The invention relates to a polyphenylene ether resin composition comprising (a) 10 to 93 wt% of a polyphenylene ether resin and, if necessary, a styrenic resin, (b) 2 to 20 wt% of a styrenic thermoplastic elastomer having functional groups, and (c) 5 to 60 wt% of an inorganic filler finished with a silane compound.

(57) 要約: 本発明の課題は、熱可塑性樹脂の剛性を改良するために無機質充填材を配合するに際し、無機質充填材による耐衝撃性および表面平滑性の悪化を防止する。本発明は、(a)ポリフェニレンエーテル系樹脂および必要によりスチレン系樹脂10〜93重量%、(b)官能基を有するスチレン系熱可塑性エラストマー2〜20重量%および(c)シラン化合物で表面処理された無機質充填剤5〜60重量%とから成るポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

WO 2004/016692 A1

明 細 書

ポリフェニレンエーテル系樹脂組成物

<技術分野>

本発明は、剛性、耐衝撃性および表面平滑性に優れる無機質充填材で強化されたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物に関する。

<背景技術>

ポリフェニレンエーテル系樹脂は軽量性、易加工性あるいは電気絶縁性等に優れるため自動車分野、家電分野あるいはOA機器分野等に広く用いられている。ポリフェニレンエーテル系樹脂の欠点は金属に較べて剛性が低いことであり、剛性を上げるために無機質充填材を配合する手法が一般に用いられる。ポリフェニレンエーテル系樹脂に無機質充填材を添加した場合、剛性あるいは機械的強度は向上するが、耐衝撃性および表面平滑性の低下が伴う。ポリフェニレンエーテル系樹脂は非晶性樹脂であるため表面平滑性および耐衝撃性の低下度合いがナイロン樹脂やポリエステル樹脂等の結晶性樹脂に較べて極端に大きいため特に問題である。

ポリフェニレンエーテル樹脂にスチレンーブタジエンスチレン三元ブロック共重合体や該共重合体の水添物のような耐衝撃性改良剤と特定の粒径と表面積を持つクレーを配合することで強靱性を備えた材料を得る技術が開示されている（特許文献1参照）。しかし、かかる技術ではクレーによる強靱性および表面平滑性の低下を十分には回避できない。

熱可塑性樹脂に無機質充填材を配合するに際し、無機質充填材粒子の界面の30%以上が弾性重合体と接するように配合することで剛性と耐衝撃性のバランスを改良する技術が開示されている（特許文献2参照）。無機質充填材粒子の界面に弾性重合体を接触させる方法の具体例として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランまたは γ -(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラ

ンで表面処理したタルクと無水マレイン酸変性エチレンープロピレン共重合体またはシラン変性エチレンーエチルアクリレート共重合体とを予め溶液または熔融状態で混合した後、ナイロン6あるいはポリブチレンテレフタレートである熱可塑性樹脂と一緒に熔融混練する方法が記述されている。この場合、無機質充填材、弾性重合体および熱可塑性樹脂とを同時に熔融混練したのでは目的とする効果がでていない。特許文献2の本文中に熱可塑性樹脂の例としてポリフェニレンエーテル樹脂が記載されてはいるが、実施例からも分かるように実体はナイロン6、ポリブチレンテレフタレートの如き結晶性樹脂の改良技術であり、無機質充填材による表面平滑性および耐衝撃性の低下度合いが結晶性樹脂較べて極端に大きい非晶性樹脂の剛性、耐衝撃性および表面平滑性のバランスを向上させる技術にはなっていない。加えて、無機質充填材と弾性重合体を予め溶液状態で混合することは溶媒を使った弾性重合体の溶解や溶媒の除去に時間と多くの費用を要するために好ましくない。無機質充填材と弾性重合体を予め熔融混練する方法もこのための費用を必要とする上に、場合によっては弾性重合体の熱劣化による耐衝撃性の悪化を伴うために好ましくない。

一級または二級のアミノ基を有する水添された共役ジエン化合物ー芳香族ビニル化合物ブロック共重合体と、非極性重合体、極性重合体および充填材の少なくとも1種とからなる構成により衝撃強度、機械的強度、粘着性および外観のバランスを改良する技術が開示されている（特許文献3参照）。特許文献3の本文中に非極性重合体の例としてポリフェニレンエーテル樹脂が、充填材の例としてカオリン等の無機質充填材がシラン処理品でも良いとして記載されてはいるが、実施例からも分かるように実体はポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリプロピレンとポリメチルメタクリレートのブレンド物の如き結晶性樹脂の改良技術である上に、無機質充填材の配合例もなく、ポリフェニレンエーテル樹脂と無機質充填材とを主体とする樹脂組成物の改良技術を示すものではない。

〔特許文献1〕 特表昭57—502063号公報

〔特許文献2〕 特開平8—53624号公報

[特許文献 3] 欧州特許 1 2 4 5 5 8 5 A 2 号公報

＜発明の開示＞

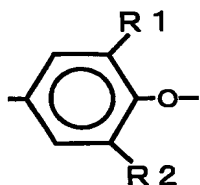
本発明は、自動車分野、家電分野あるいはOA機器分野等に有効に使用できる、剛性、耐衝撃性および表面平滑性に優れる無機質充填材で強化されたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供することを目的に行った。

本発明者らは、ポリフェニレンエーテル系樹脂とスチレン系熱可塑性エラストマーとよりなる樹脂組成物が本来持つ耐衝撃性や表面平滑性を殆ど損なうことなく剛性を賦与することを目的に鋭意検討を重ねた。その結果、ポリフェニレンエーテル系樹脂にイミダゾリジノン化合物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマーおよびシラン化合物で表面処理した無機質充填材を配合することで耐衝撃性および剛性が向上し、無機質充填材の添加によって通常生ずる表面平滑性の低下が大幅に抑えられ、I Z O D 衝撃値や破断伸びは無機質充填材を配合していないものと比較してむしろ向上することを発見して目的を達成した。

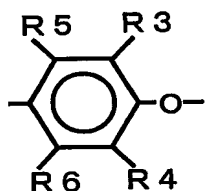
即ち本発明は、(a)ポリフェニレンエーテル系樹脂および必要によりスチレン系樹脂 10～93重量%、(b)イミダゾリジノン化合物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマー 2～20重量%および(c)シラン化合物で表面処理された無機質充填剤 5～60重量%とからなる剛性、耐衝撃性および表面平滑性に優れたポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を提供するものである。

＜発明を実施するための最良の形態＞

本発明の成分(a)であるポリフェニレンエーテル系樹脂とは、次に示す一般式(1a)(及び(1b))



(1 a)



(1 b)

(式中、R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆は炭素数1～4のアルキル基、アリール基、ハロゲン、水素等の一価の残基であり、R₅, R₆は同時に水素ではない)

を構成単位とする単独重合体（あるいは共重合体）が使用できる。

ポリフェニレンエーテル系樹脂の単独重合体の代表例としては、ポリ（2，6－ジメチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－エチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2，6－ジエチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－エチル－6－*n*－プロピル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2，6－ジ－*n*－プロピル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－*n*－ブチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－エチル－6－イソプロピル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－クロロエチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－ヒドロキシエチル－1，4－フェニレン）エーテル、ポリ（2－メチル－6－クロロエチル－1，4－フェニレン）エーテル等のホモポリマーが挙げられる。

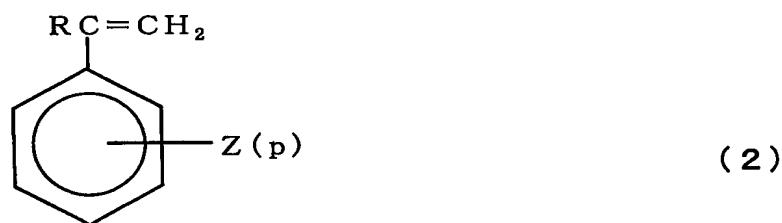
ポリフェニレンエーテル共重合体は、2，6－ジメチルフェノールと2，3，6－トリメチルフェノールとの共重合体あるいは α -クレゾールとの共重合体あるいは2，3，6－トリメチルフェノール及び α -クレゾールとの共重合体等、ポリフェニレンエーテル構造を主体としてなるポリフェニレンエーテル共重合体を包含する。

また、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂中には、本発明の主旨に反しない限り、従来ポリフェニレンエーテル樹脂中に存在させてもよいことが提案されている他の種々のフェニレンエーテルユニットを部分構造として含んでいても構わない。少量共存させることができるフェニレンエーテルユニットの例としては、特開平 1-297428 号公報及び特開昭 63-301222 号公報に記載されている 2-(ジアルキルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニットや、2-(N-アルキル-N-フェニルアミノメチル)-6-メチルフェニレンエーテルユニット等が挙げられる。

また、ポリフェニレンエーテル樹脂の主鎖中にジフェノキノン等が少量結合されていてもよい。

成分 (a) として必要により用いられるスチレン系樹脂とは、スチレン系化合物、スチレン系化合物と共重合可能な化合物をゴム質重合体存在または非存在下に重合して得られる重合体である。

スチレン系化合物とは、一般式 (2) で表される化合物を意味する。



(式中、Rは水素、低級アルキルまたはハロゲンを示し、Zはビニル、水素、ハロゲン及び低級アルキルよりなる群から選択され、pは0～5の整数である。)

これらの具体例としては、スチレン、 α -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、モノクロロスチレン、p-メチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン等が挙げられる。また、スチレン系化合物と共重合可能な化合物としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等のメタクリル酸エステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；無水マレイン酸等の酸無水物等が挙げられ、スチレン系化合物と共に使用される。また、ゴム質重合体としては共役ジエン系ゴムおよび共役ジエンと芳

香族ビニル化合物のコポリマーまたはこれらの水添物あるいはエチレンープロピレン共重合体系ゴム等が挙げられる。本発明のために特に好適なポリスチレン系樹脂はポリスチレンおよびゴム強化ポリスチレンである。しかし、シンジオタクチックポリスチレンの如き結晶性のポリスチレンはポリフェニレンエーテル樹脂との相溶性が乏しいために好ましくない。

本発明において、成分（a）中のスチレン系樹脂は成形加工をより容易にするため耐熱温度を下げる目的で主に添加される。従って、その要求がないときには添加する必要がない。

本発明の成分（b）を構成するスチレン系熱可塑性エラストマーとは、ポリスチレンブロックとゴム中間ブロックとを有するブロック共重合体であり、ゴム中間ブロックとしてはポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリ（エチレン・ブチレン）、ポリ（エチレン・プロピレン）、ビニルポリイソプレン等が挙げられる。ゴム中間ブロックはこれらの組み合わせであっても良い。配列様式はリニアタイプでもラジアルタイプでも良い。またポリスチレンブロックとゴム中間ブロックにより構成されるブロック構造は二型、三型、四型の何れであっても良い。本発明の目的のために特に好適なのはポリスチレンーポリ（エチレン・ブチレン）ーポリスチレン構造で構成される三型のリニアタイプのブロック共重合体であるが、ゴム中間ブロック中に30重量%を超えない範囲でブタジエン単位が含まれたものであっても良い。

本発明の成分（b）を構成する熱可塑性エラストマーを変性するために用いられるイミダゾリジノン化合物としては、例えば、1,3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,3-ジプロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-エチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-プロピル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-ブチル-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-メトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1-メチル-3-(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1,3-ジ(2-エトキシエチル)-2-イミダゾリジノン、1,3-ジメチルエチレンチオウレア、N,N'-ジエチルプロピレンウレア、N-メチル-N'-

エチルプロピレンウレア、1, 3-ジメチルー3, 4, 5, 6-テトラヒドロ-2 (1H)-ピリミジノン等が挙げられ、中でも1, 3-ジメチルー2-イミダゾリジノンが好ましい。

本発明の成分(c)を構成する無機質充填材は熱可塑性樹脂を強化するために一般的に用いられるものである。その具体例としては、ガラスフィラー、シリカ、ワラストナイト、アルミナ、タルク、マイカ、クレー類、酸化チタン、亜鉛華、酸化鉄、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等が挙げられる。中でも本発明の目的のために好適なのはシリカ、タルク、マイカおよびクレー類等のミネラルフィラー類であり、特に好適なのは一次粒子の平均径が $0.5\ \mu\text{m}$ 以下のクレー類である。

無機質充填材の形状は特に限定されるものではなく、繊維状、鱗片状、針状、粒状のいずれであっても良いが、表面平滑性の観点からは非繊維状のものが好ましい。無機質充填剤は要求する物性バランスを満足するために二種以上を併用することもできる。

本発明の成分(c)において無機質充填材を表面処理するに用いられるシラン化合物は通常ガラスフィラーやミネラルフィラー等を表面処理するに用いられるものである。その具体例としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニルシラン化合物、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のエポキシシラン化合物、ビス-(3-トリエトキシシリルプロピル)テトラサルファイド等の硫黄系シラン化合物、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のメルカプトシラン化合物、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシラン化合物等が挙げられる。シラン化合物は単独で用いても二種以上を併用しても良い。また異なるシラン化合物で表面処理した無機充填材を混合して用いることもできる。本発明の目的のために特に好適なのはメルカプトシラン化合物または該化合物を主体とするものである。

本発明の成分(C)の好適なものとしてはメルカプトシラン化合物で表面処理されたミネラルフィラーが挙げられ、更に好適なものとしてはメルカプトシラン化合物で表面処理されたクレーが挙げられる。

本発明において、成分（b）が1, 3-ジメチルー2-イミダゾリノン化合物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマーであり、成分（c）がメルカプトシラン化合物で表面処理されたクレーである場合に最も優れた物性バランスを持つポリフェニレンエーテル系樹脂組成物を得ることができる。

本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物には、目的に応じて、成分（d）として芳香族燐酸エステル系難燃剤が添加されてもよい。芳香族燐酸エステル系難燃剤は特に限定されるものではないが、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジキシレニルフェニルホスフェート、ヒドロキシノンビスフェノール、レゾルシノールビスホスフェート、ビスフェノールAビスホスフェート等のトリフェニル置換タイプの燐酸エステル類が好適に用いられる。これらは単独でも二種以上組み合わせて用いても良い。

本発明において、成分（b）であるイミダゾリジノン化合物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマーの添加量は、2～20重量%の範囲より選ばれる。樹脂組成物の耐衝撃性および表面平滑性の観点から2重量%以上であることが好ましく、樹脂組成物の剛性、機械的強度および成型品の層剥離防止の観点から20重量%以下であることが好ましい。

本発明において、成分（c）のシラン化合物で表面処理された無機質充填剤の添加量は5～60重量%の範囲より選ばれる。樹脂組成物の剛性および機械的強度の観点から5重量%以上が好ましく、耐衝撃性および表面平滑性の観点から60重量%以下が好ましい。

成分（d）である芳香族燐酸エステル系難燃剤の添加量は、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物100重量部に対して5～30重量部の範囲より選ばれる。難燃性の観点から5重量部以上が好ましく、耐熱性の観点から30重量部以下が好ましい。

本発明の樹脂組成物には必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、熱安定剤等の安定剤類や可塑剤、帯電防止剤、着色剤、離型剤等も添加することができる。

本発明の組成物の調整方法は特に限定されるものではないが、組成物を大量に

安定して製造するには押出機が好適に用いられ、特に少なくとも２ヶ所の供給口を備えた二軸押出機が好適に用いられる。

各成分のすべてを押出機の第１供給口より供給して溶融混練することができるが、これらの成分を第１供給口と第２供給口に適宜分けて供給することも可能である。なお、成分（ｄ）は第２供給口より供給することが好ましい。

本発明の樹脂組成物は１回の溶融混練で得られることが好ましい。前述の特許文献２（特開平８－５３６２４号）で開示されるような方法（予め成分（ｂ）と成分（ｃ）を溶融混練してペレットを得た後にさらに樹脂と溶融混練する）は、場合によっては成分（ｂ）が熱劣化することがあり、好ましくない。

本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は剛性が高く、かつ表面平滑性に優れる。無機質充填材を添加すると表面平滑性が悪化するのが普通であるが、本願発明の樹脂組成物は表面平滑性がよく、耐衝撃性や破断伸びは無機質充填材を添加しない樹脂組成物よりもむしろ向上する。このため、本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物はポリフェニレンエーテル系樹脂の長所を備え、かつ剛性、耐衝撃性および表面平滑性のバランスに優れており、自動車分野、家電分野あるいはＯＡ機器分野等の成形材料として極めて有用である。

<実施例>

以下、実施例に基づき本発明を詳細に説明するが、本発明がこれらの例によって何ら限定されるものではない。尚、以下の用いる部は重量部であり％は重量％である。

実施例および比較例に示す各物性は組成物をペレット化して射出成形して得た試験片に付き、以下の測定法により測定したものである。

（１）落錘衝撃強さ（耐衝撃性）

５０ｍｍ×９０ｍｍ×２．５ｍｍ（厚さ）の平板を用い、東洋精機（株）製の落錘グラフィックインパクトテスターにより２３℃における破壊時の全吸収エネルギーを測定。

（２）ノッチ付ＩＺＯＤ衝撃値（耐衝撃性）

ASTM D 256に基づき23℃にて測定。

(3) 曲げ弾性率 (剛性)

ASTM D 790に基づき23℃にて測定。

(4) 破断伸び

ASTM D 638に基づき23℃にて測定。

(5) グロス (表面平滑性)

50mm×90mm×2.5mm (厚さ) の平板を用い、(株) 村上色彩技術研究所製のグロスメーターGM-26Dにより平板中央のグロスを測定。

使用した原材料は下記の通りである。

(a) ポリフェニレンエーテル系樹脂、スチレン系樹脂

(a-1): 固有粘度 (クロロホルム溶媒で30℃にて測定) が0.43dl/gのポリマー片末端鎖がフェノール性水酸基を有するポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル。

(a-2): PSジャパン(株)製ゴム強化ポリスチレンH9302

(b) スチレン系熱可塑性エラストマー

(b-1): 官能基を有しないスチレン系熱可塑性エラストマー

旭化成(株)製タフテックH1041

(b-2): カルボニル基を有するスチレン系熱可塑性エラストマー

旭化成(株)製タフテックH1041を100部、無水マレイン酸1.0部および日本油脂(株)製パーブチルD0.5部を均一に混合した後、押出機を用いて260℃にて熔融混練することで官能基を有するスチレン系熱可塑性エラストマーを得た。ナトリウムメチラートをを用いた滴定法によって求めたH1041に対する無水マレイン酸の付加量は0.4部であった。

(b-3): イミダゾリジノン化合物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマー

窒素ガスで置換した攪拌機付きリアクターのシクロヘキサン溶剤中で、n-ブチルリチウムを重合開始剤として用い、数平均分子量が40000、結合スチレン30重量%、ブタジエンの1,2-ビニル結合量が38%のポリスチレン-ポ

リブタジエン-ポリスチレンの構造で、ポリマー鎖末端がリビングリチウムイオン構造を示すブロック共重合体を重合した。重合終了後、使用した n -ブチルリチウム量から重合体溶液中に存在するリチウムイオンに対して1.5倍モルの1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンを加え95℃にて10分間反応させた後、米国特許第4501857号に記載された方法にて水素添加反応をポリブタジエン部分のエチレン製不飽和結合量が20%未満になるまで定量的に継続して実施し、水素添加率81.6%のポリマーを得た。この水添反応後のポリマー溶液に熱劣化安定剤として2,6-ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾールをポリマー100gに対して0.3部添加し、溶剤であるシクロヘキサンを加熱除去し、ポリスチレン-水素添加されたポリブタジエン-ポリスチレンの構造を有し、該ポリスチレン鎖末端に2級アミンが付加したスチレン系熱可塑性エラストマーを得た。

(c) 無機質充填剤

(c-1): 表面処理していない平均粒子径0.2 μ mのクレ-

米国J. M. Huber社製ポリフィルHG90

(c-2): メルカプトシラン化合物で表面処理した平均粒子径0.2 μ mのクレ-

米国J. M. Huber社製ニューキャップ290

(c-3): アミノシラン化合物で表面処理した平均粒子径0.2 μ mのクレ-

米国J. M. Huber社製ニューロック390

(d) 芳香族燐酸エステル系難燃剤

(d-1): ビスフェノールAビスジフェニルホスフェート 大八化学(株)製
CR741

使用した押出機は下記のものである。

独国Werner & Pfleiderer社製ベントポート付きZSK25二軸
押出機。

[実施例1]

ポリフェニレンエーテル樹脂（a-1）、スチレン系熱可塑性エラストマー（b-3）、無機質充填材（c-2）および2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール（BHT）を二軸押出機の駆動側供給口より供給し、芳香族燐酸エステル系難燃剤（d-1）を押出機の側面の供給口より供給してシリンダー温度300℃、スクリー回転数250rpmで熔融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

[実施例2]

無機質充填剤を（c-3）に替えた以外は実施例1を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

[比較例1]

スチレン系熱可塑性エラストマーを（b-1）に替えた以外は実施例1を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

[比較例2]

無機質充填剤を（c-1）に替えた以外は実施例1を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

[比較例3]

スチレン系熱可塑性エラストマーを（b-2）に替えた以外は実施例2を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表1に示す。

表 1

| | 単位 | 実施例1 | 実施例2 | 比較例1 | 比較例2 | 比較例3 |
|-----------------------|-----------------|------|------|------|------|------|
| ポリフェニレンエーテル a-1 | % | 71.4 | 71.4 | 71.4 | 71.4 | 71.4 |
| 熱可塑性エラストマー b-1 | % b-2 b-3 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 | 5.5 |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| 無機質充填剤 c-1 | % c-2 c-3 | 22.0 | 22.0 | 22.0 | 22.0 | 22.0 |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| BHT | % | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 芳香族燐酸エステル系 難燃剤 d-1 | 部 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 | 11.0 |
| 落錘衝撃強さ | J | 44 | 40 | 14 | 10 | 35 |
| IZOD衝撃値 | J/m | 108 | 98 | 39 | 59 | 59 |
| 曲げ弾性率 | MPa | 3800 | 3700 | 3800 | 3700 | 3750 |
| 破断伸び | % | 100< | 80 | 8 | 18 | 22 |
| グロス | % | 88 | 80 | 50 | 48 | 72 |

〔比較例 4〕

無機質充填剤(c-3)を添加せずに実施例1を繰り返して樹脂組成物を得た。
該樹脂組成物の物性試験結果を表2に示す。

〔実施例 3〕

ポリフェニレンエーテル樹脂(a-1)の一部を押出機の側面の供給口より供給した以外は実施例1を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表2に示す。

〔実施例 4〕

ポリフェニレンエーテル樹脂(a-1)、スチレン系樹脂(a-2)、スチレン系熱可塑性エラストマー(b-3)、無機質充填材(c-3)およびBHTを二軸押出機の駆動側供給口より供給してシリンダー温度300℃、スクリー回転数

250rpmで溶融混練して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表2に示す。

[比較例5]

スチレン系熱可塑性エラストマーを（b-1）に替えた以外は実施例4を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表2に示す。

[比較例6]

表2に示す組成に替えた以外は実施例4を繰り返して樹脂組成物を得た。該樹脂組成物の物性試験結果を表2に示す。尚、該組成物の成型品を引っ張り試験した後の破断面には層剥離が見られた。

表2

| | 単位 | 比較例4 | 実施例3 | 実施例4 | 比較例5 | 比較例6 |
|--------------------------|-----|------|---------------------|------|------|------|
| ポリフェニレンエーテル a-1 | % | 71.4 | 71.4 ^(*) | 32.7 | 32.7 | 32.7 |
| ポリスチレン a-2 | | | | 35.6 | 35.6 | 19.8 |
| 熱可塑性エラストマー b-1 | % | | | | 5.9 | |
| b-2 | | | | | | |
| b-3 | | 5.5 | 5.5 | 5.9 | | 21.9 |
| 無機質充填剤 c-1 | % | | | | | |
| c-2 | | | 22.0 | 24.8 | 24.8 | 24.8 |
| c-3 | | | | | | |
| BHT | % | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 |
| 芳香族燐酸エステル系 難燃剤 d-1 | 部 | 11.0 | 11.0 | | | |
| 落錘衝撃強さ | J | 42 | 45 | 43 | 4 | 8 |
| IZOD衝撃値 | J/m | 39 | 104 | | | |
| 曲げ弾性率 | MPa | 2500 | 3750 | 4300 | 4200 | 2400 |
| 破断伸び | % | 19 | 100< | | | |
| グロス | % | 94 | 88 | 84 | 44 | 52 |

* 1 71.4%の内38.5%は押出機の側面の供給口より供給。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2002年8月13日出願の日本特許出願（特願2002-235553）、2003年2月26日出願の日本特許出願（特願2003-048752）、2003年3月3日出願の日本特許出願（特願2003-055139）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

＜産業上の利用可能性＞

本発明のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物は、剛性および表面平滑性に優れ、かつ耐衝撃性にも優れることから、自動車分野、家電分野あるいはOA機器分野等で筐体類や外装部品等に有効に利用できる。

請 求 の 範 囲

1. (a) ポリフェニレンエーテル系樹脂および必要によりスチレン系樹脂 10～93 重量%、(b) イミダゾリジノン化合物で変性されたスチレン系熱可塑性エラストマー 2～20 重量%および (c) シラン化合物で表面処理された無機質充填剤 5～60 重量%からなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

2. 成分 (c) の無機質充填材がメルカプトシラン化合物で表面処理されたミネラルフィラーである請求の範囲第 1 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

3. 成分 (c) の無機質充填材がメルカプトシラン化合物で表面処理されたクレーである請求の範囲第 1 項または第 2 項に記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

4. 成分 (a) および成分 (c) のみからなる樹脂組成物よりも高い耐衝撃強度および破断伸びを有する請求の範囲第 1 項～第 3 項のいずれかに記載のポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

5. 請求の範囲第 1 項～第 4 項のいずれかに記載の樹脂組成物 100 重量部および (d) 芳香族燐酸エステル系難燃剤 5～30 重量部からなるポリフェニレンエーテル系樹脂組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10169

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L71/12, C08L25/10, C08L53/02, C08K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L71/12, C08L25/10, C08L53/02, C08K7/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

| | | | |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho | 1926-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2003 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2003 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2003 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | US 4317761 A (General Electric Co.), 02 March, 1982 (02.03.82), Claims & JP 57-502063 A Claims | 1-5 |
| E, A | JP 2003-277560 A (Asahi Kasei Corp.), 02 October, 2003 (02.10.03), Claims; Par. Nos. [0048], [0057] to [0058] (Family: none) | 1-5 |
| E, A | WO 03/074574 A (Asahi Kasei Corp.), 12 September, 2003 (12.09.03), Claims (Family: none) | 1-5 |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

| | |
|--|--|
| Date of the actual completion of the international search 27 October, 2003 (27.10.03) | Date of mailing of the international search report 11 November, 2003 (11.11.03) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | Authorized officer |
| Facsimile No. | Telephone No. |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10169

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| P, A | WO 03/008466 A (Asahi Kasei Corp.), 30 January, 2003 (30.01.03), Claims (Family: none) | 1-5 |

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 71/12, C08L 25/10, C08L 53/02, C08K 7/06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L 71/12, C08L 25/10, C08L 53/02, C08K 7/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

| | |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報 | 1926-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2003年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2003年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2003年 |

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| A | US 4317761 A (General Electric Company) 1982.03.02 claim & JP 57-502063 A 特許請求の範囲 | 1-5 |
| EA | JP 2003-277560 A (旭化成株式会社) 2003.10.02 特許請求の範囲、【0048】、【0057】-【0058】 (ファミリーなし) | 1-5 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

27.10.03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

中川 淳子

4 J

2940

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| EA | WO 03/074574 A (旭化成株式会社) 2003. 0 9. 12 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-5 |
| PA | WO 03/008466 A (旭化成株式会社) 2003. 0 1. 30 特許請求の範囲 (ファミリーなし) | 1-5 |